

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-213297

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

D21H 13/14

(21)Application number : 08-034254

(71)Applicant : TOMOEGAWA PAPER CO LTD

(22)Date of filing : 30.01.1996

(72)Inventor : TSUCHIDA MINORU  
YAMAGUCHI HIROTAKA  
SUZUKI TOSHIAKI

## (54) SEPARATOR FOR BATTERY

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a separator with a thin thickness, an excellent hot alkaline resisting property, and a high liquid retentivity, by a wet type sheet manufacturing of a polyolefin synthetic pulp, and a short fiber of a polyolefin based resin including a surfactant.

**SOLUTION:** By mixing about 30 to 95wt.% of polyolefin synthetic pulp, and about 7 to 70wt.% of short fiber consisting of a polyolefin based resin including a surfactant, they are mixed by a wet type sheet manufacturing method to make into a sheet, so as to form a separator for battery. The mean fiber length of the polyolefin based synthetic pulp is preferable to make at about 0.5 to 3mm, while its freeness is preferable to be less than 6sec/g. The interface activator is preferable to be scattered about 0.1 to 10% in the resin. It is preferable that the pulp and the short fiber are combined each other by a thermal fusion, in the separator. Since this separator has a good texture, and an even distribution of pore sizes, the gas permeability is good, and the capacity of the battery can be increased.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-213297

(43) 公開日 平成 9 年 (1997) 8 月 15 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 2/16			H 0 1 M 2/16	P
D 2 1 H 13/14			D 2 1 H 5/20	B

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号	特願平8-34254	(71) 出願人	000153591 株式会社巴川製紙所 東京都中央区京橋 1 丁目 5 番 15 号
(22) 出願日	平成 8 年 (1996) 1 月 30 日	(72) 発明者	土田 実 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72) 発明者	山口 大隆 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(72) 発明者	鈴木 利昭 静岡県静岡市用宗巴町 3 番 1 号 株式会社 巴川製紙所技術研究所内
		(74) 代理人	弁理士 竹内 守

(54) 【発明の名称】 電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 本発明の目的は、親水性、電解液保持能が優れた電池用セパレータを提供すること。

【解決手段】 ポリオレフィン系合成バルと、界面活性剤を内包したポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とを、湿式抄造法により混抄し、シート化してなる電池用セパレータ。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリオレフィン系合成バルブと、界面活性剤を内包したポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とを、湿式抄造法により混抄しシート化してなることを特徴とする電池用セバレータ。

【請求項2】 ポリオレフィン系合成バルブの30～95重量%と、界面活性剤を内包したポリオレフィン系樹脂からなる短繊維の5～70重量%とを含有させて構成された請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項3】 ポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長が0.5～3mmで、濾水度6秒/g以下である請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項4】 界面活性剤を樹脂中に0.1～10重量%分散した請求項1記載の電池用セバレータ。

【請求項5】 ポリオレフィン系合成バルブと、界面活性剤を内包したポリオレフィン系樹脂からなる短繊維が熱融着により相互に接合されている請求項1記載の電池用セバレータ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池用セバレータに関し、特に、ニッケル-カドミウム、ニッケル-水素電池等のアルカリ二次電池用のセバレータに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来のアルカリ二次電池用セバレータとしては、ナイロン等のポリアミド繊維やポリエチレン等のポリオレフィン繊維からなる乾式法で得られた不織布が用いられてきた。しかし、これらの繊維からなる不織布は、電解液との親和性が低いため、親水化処理などで、電解液との親和性の向上を図ってきた。また、近年においては、電池の高容量化に対応するため、セバレータの厚みを薄くすることが要求され、これに伴い、地合が均一で、高い電解液保持能を有するセバレータが望まれている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータは、充電時に発生する酸素ガスにより酸化劣化するという大きな欠点がある。更に、電池内の温度は、充放電により80℃付近まで上昇するため、ナイロン等のポリアミド繊維を用いたセバレータはアルカリ性電解液と反応し劣化するため強度が大きく低下する、つまり、耐熱アルカリ性に劣るという問題点を有している。

【0004】ナイロンセバレータの欠点を改善するため、化学的に安定なポリエチレン等のポリオレフィン系繊維を用いたセバレータが提案されている。しかし、ポリオレフィン系セバレータは、耐熱アルカリ性には優れているが、親水性が低いため、電解液との親和性や保液性に劣り、更に、充電時に発生する酸素ガスの透過性が

悪く、密閉型電池では、充電時に電池の内圧が上がり破裂する危険があるという問題点がある。ポリオレフィン繊維を用いたセバレータの欠点を改良するために、界面活性剤を含浸させたり、親水性のエチレン・ビニルアルコール共重合体を鞘成分とし、ポリオレフィンを芯成分とする複合繊維をセバレータに用いることで電解液との親和性の向上が試みられている。しかし、界面活性剤を含浸したセバレータは、使用中に界面活性剤がセバレータから脱離し、親水性が失われるため、セバレータの電解液保持能が大きく低下する。また、エチレン・ビニルアルコール共重合体は、アルカリ性電解液と反応し、セバレータの強度劣化やそのセバレータの分解生成物が電池特性を劣化させるという問題点がある。

【0005】一方、電池の高容量化に対応するために、セバレータの厚みを薄くすることが要求されている。従来ナイロンセバレータの製造に用いられる乾式法でセバレータの厚みを薄くすると、地合不良等の問題が生じセバレータを得ることが困難である。湿式抄造法は、地合が良好で、厚さが薄い紙状シートを得るのに適した方法であるが、原料繊維としてセバレータに多く用いられる合成高分子のステープルファイバーを用いた場合、抄造工程における湿紙の強度不足等のため、セバレータを得ることが困難である。

【0006】湿式抄造法で抄造可能で、耐熱アルカリ性に優れるセバレータの製造に関しては、特開昭53-98401号公報に、ポリオレフィン系合成バルブとポリオレフィン系合成繊維を混合し、湿式抄造法で電池セバレータを得ることが開示されているが、この方法で得られるセバレータは、上述のように、耐熱アルカリ性に優れるものの、電解液に対する親和性が低いという欠点があり、そのため、セバレータの厚みが薄くなるのに従って、十分な量の電解液を保持できなくなる。また、更に、界面活性剤の含浸等による親電解液化処理を行っても、長期間使用していると、界面活性剤が脱離し、電解液保持能が低下し、電池特性が劣化するという問題点がある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は上記のような問題点を解決するために、鋭意検討した結果なされたもので、ポリオレフィン系合成バルブと、界面活性剤を樹脂中に分散し内包させたポリオレフィン系樹脂からなる短繊維とを混合して、湿式抄造法によりシート化したセバレータが、湿式抄造法による大量生産が可能で、厚みが薄く、耐熱アルカリ性に優れ、高い保液率と優れた親水性の持続性を有することを見いだした。

## 【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明を詳細に説明する。本発明の電池用セバレータを構成する、ポリオレフィン系合成バルブは、ポリエチレンあるいはポリプロピレンからなるバルブであり、その形態は叩解した木材バルブと

類似で、単繊維が枝分かれフィブリル化している。本発明の電池用セバレータを構成するポリオレフィン系合成バルブの配合率（含有量）は、30～95重量%が好ましい。配合率が30重量%未満では、湿紙強度が弱く、抄造性が低下するため、シートの厚みを薄くすることが困難である。また、95重量%を越えると親水化処理した短繊維の含有量が5重量%未満となるため、目的とする保液率を得ることができない。更にまた、湿紙を乾燥させるドライヤーパートが多筒式ドライヤーの場合には、ポリオレフィン系合成バルブの配合率は50重量%以上が特に好ましい。

【0009】本発明のポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長は、0.5～3mm、濾水度（TAPPI T 221により測定）は6秒/g以下が好ましい。ポリオレフィン系合成バルブの平均繊維長が0.5mm未満の場合は、抄造時に繊維がワイヤーを通過するため、歩留まりが悪くなり、また、湿紙強度も弱くなる。平均繊維長が3mmを越えて大きい場合は、繊維の分散性が低下し、地合不良の原因となる。また、濾水度が6秒/gより大きい場合は、湿紙の水分量が多くなるので乾燥等に時間がかかり生産性が低下する。また、本発明の電池用セバレータに配合するポリオレフィン系合成バルブとしては、1種を単独に使用してもよいし、又、特性の異なる2種以上を混合して用いることもできる。

【0010】本発明の電池用セバレータを構成する、界面活性剤を樹脂中に分散し、内包したポリオレフィン系樹脂からなる親水化処理した短繊維は、代表的にはポリエチレン又はポリプロピレン樹脂を用いたものからなり、これに添加される界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系のいずれも用いる事が出来るが、本発明には、特に、エチレングリコール部分を親水部にもつノニオン系界面活性剤が好ましい。かかるノニオン系界面活性剤の例としては、アルキル基の炭素数が4～22のポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン2級アルコールエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリコール脂肪酸エステル等が挙げられる。

【0011】そして、前記界面活性剤を混練機などを用いてポリオレフィン系樹脂中に0.1～10重量%、好ましくは、0.5～5重量%を分散、内包させ、一般的な紡糸装置を用いて紡糸する。界面活性剤の配合量が0.1重量%未満では繊維の分散性が不十分であり、親水化の効果が不十分で水中での繊維の分散が不良となる。一方、10重量%より多いと界面活性剤の量が必要以上に含有させられるために、コストアップと共に、セバレータの機械的強度を低下することとなる。また、前記短繊維は、界面活性剤を樹脂中に内包するため、高い保液性を有し、親水性の持続性に優れるという利点があ

るが、この短繊維単独でシート化するのは困難である。つまり、前記短繊維のセバレータ中への配合率は5～70重量%が望ましく、より好ましくは5～50重量%である。前記短繊維の配合率が70重量%を越えて大きいと抄造性が低下するため、得られたシートの地合や機械的強度が劣り目的の用途に用いることはできない。また5重量%未満では界面活性剤の含有量が少な過ぎるため、親水性が不十分である。

【0012】シート化の方法は通常の製紙に用いられる湿式抄造方法が用いられる。即ち原料繊維であるポリオレフィン系合成バルブの規定量と、界面活性剤を樹脂中に分散し、内包したポリオレフィン系樹脂からなる短繊維の規定量を、水中で攪拌、混合離解し、好ましくは固形分濃度が0.5%以下になるよう濃度調整した分散液を、長網式、短網式あるいは円網式等のワイヤーメッシュ状の脱水パートで脱水シート化し、その後、ヤンキードライヤーや多筒式ドライヤー等の乾燥パートで乾燥して紙状物を得る方法である。

【0013】ポリオレフィン系合成バルブを用いたセバレータは、十分な湿紙強度を有するが、必要によりPVA繊維やポリオレフィン系の複合繊維を補助繊維として使用して混抄することも可能である。また通常湿式抄造時に用いられる添加剤等も抄紙原料に適宜配合することができる。

【0014】本発明の湿式抄造法により得られるシートは、乾式法に比べて厚みが薄く、地合が良好で細孔径の分布が均一なシートが得られるため、ガス透過性が良好で電池の容量を大きくする事ができる。また、優れた親水性の持続性を有するため、長期間使用しても、親水性や電解液保持能（保液率）が低下しない等の優れた特性を有している。更に、本発明の湿式抄造法により得られるシートは、構成する短繊維同士を熱融着させることによりシート全体の強度を大幅に向上させることが可能である。この様な熱融着は、抄造装置のドライヤーの加熱温度の利用や熱カレンダー等の加熱圧着装置を用いて行うことができる。

【0015】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明する。なお、実施例中の試験方法及び湿式抄造方法は、以下の通りである。電解液保持能（保液率）：水分平衡状態の試料片（質量 $W_0$ ）を30重量%の水酸化カリウム水溶液中に室温で浸漬し、アルカリ水溶液を充分吸収させた後、液中から引き上げて10分後の質量（ $W_1$ ）を測定し次式によって算出する。

$$\text{保液率}(\%) = [(W_1 - W_0) \div W_0] \times 100$$

【0016】吸液高さ（親水性）：25mm幅の試料片を垂直に吊り下げ、下端を30重量%の水酸化カリウム水溶液に接触させる。そして、3分間で上昇した液面の高さを測定する。

親水性の持続性試験：試料片を、30重量%の水酸化カ

リウム水溶液中に室温で10日間浸漬した後、水で十分洗浄し乾燥させ、吸液高さや保液率を測定する。なお、後記表1における「試験前」とは、上記浸漬、洗浄、乾燥処理前の試験片の測定値であり、「試験後」とは、該処理後の測定値を示すものである。

湿式抄造方法：10リットルの水を入れたポリバケツ中に往復回転式アジテータの羽根を入れ攪拌し、この中に原料繊維50gを投入し10分間混合離解分散した。途中界面活性剤（丸菱油化工業社製 商品名：DPM-20）を対原料0.3%添加し、終了時、合成粘剤（製鉄化学工業社製 ポリエチレンオキサイド商品名：アルコックス）を対原料1%添加し、抄造原料を調整した。この分散液から規定量を採取しTAPPIに規定する標準手漉装置を用いてウェットシートを作成した。その後プレス脱水を行い、125℃に加熱調整したヤンキー式ドライヤーを用いて乾燥し厚み約100μmのシートを得た。

【0017】（実施例1）ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名 SWP E620、平均繊維長1.3mm）70重量%と、界面活性剤を樹脂中に

【0018】（実施例2）ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名 SWP E620）50重量%と、ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名 SWP UL410、平均繊維長0.9mm）20重量%と、界面活性剤を樹脂中に

【0019】（実施例3）ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名 SWP E620、平均

繊維長1.3mm）40重量%と、界面活性剤を樹脂中に内包したポリオレフィン系樹脂の短繊維（チッソ社製 商品名 W-ESC、2de×5mm）50重量%を前記条件で湿式抄造し本発明の電池用セバレータを得た。

【0020】（比較例1）ポリエチレン合成バルブ（三井石油化学工業社製 商品名 SWP E620、平均繊維長1.3mm）70重量%と、界面活性剤を内包しないポリプロピレン繊維（ダイワボウ社製 商品名PZ、2de×5mm）30重量%を前記条件で湿式抄造し、市販の界面活性剤（ポリエチレングリコールモノドデシルエーテル）の0.1%溶液の中に浸漬した後乾燥し、比較用の電池用セバレータを得た。表1に実施例1～実施例3及び比較例1で得られた電池用セバレータの親水性（吸液高さ）や電解液保持能（保液率）の持続性の試験結果を示す。

【0021】

【表1】

親水性の持続性試験の結果

試 料	試 験 前		試 験 後	
	吸液高さ (mm)	保 液 率 (%)	吸液高さ (mm)	保 液 率 (%)
実施例1	80	420	75	400
実施例2	75	410	72	400
実施例3	90	450	80	420
比較例1	60	300	0	200

【0022】

【発明の効果】表1の結果からも明らかなように、本発明の電池用セバレータは、親水性（吸液高さ）や電解液保持能（保液率）の持続性が従来の電池用セバレータよりも遙に高いため電池の特性向上に効果的である。